

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040292

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

G09D201/00

G09D 7/12

G02B 5/20

(21)Application number : 11-219882

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 03.08.1999

(72)Inventor : KAWASAKI MANABU
TSUKAMOTO JUN
TOMITA FUMIO**(54) BLACK GOATING FILM COMPOSITION, RESIN BLACK MATRIX, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY APPARATUS****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a black coating film composition useful for producing a resin black matrix, etc., excellent in high light shielding properties and high volume resistance by making a psychometric lightness L value in a Hunter color difference formula of a titanium oxynitride have a fixed value or lower than it.

SOLUTION: This black coating film composition comprises (A) a titanium oxynitride and (B) one or more kinds of resins selected from an epoxy resin, an acrylic resin, an acrylic-epoxy resin, a siloxane polymer-based resin and a polyimide resin and has ≤ 12.0 psychometric lightness L value in a Hunter color difference formula. Preferably the weight ratio of the component A to the component B of the component A/B is 90/10 to 40/60, the optical concentration (OD value) of the black coating film composition is ≥ 3.0 based on 1 μm film thickness and volume resistivity is $\geq 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ based on 1 μm film thickness. Preferably a resin black matrix is prepared from the black coating film composition and a color filter for liquid crystal display is produced by using the resin black matrix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40292

(P2001-40292A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	2 H 0 4 8
7/12		7/12	Z 4 J 0 3 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-219882

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 川崎 学

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 塚本 遼

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 富田 文雄

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色被膜組成物、樹脂ブラックマトリックス、カラーフィルターおよび液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 遮光性、抵抗性ともに優れた黒色被膜組成物、樹脂ブラックマトリックスを得、さらに表示特性、遮光性に優れたカラーフィルターおよび液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 ハンターの色差式における明度指数 L 値が小さいチタン酸窒化物粉末と樹脂とを含有する黒色被膜組成物、ブラックマトリックス、カラーフィルター、および液晶表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン酸窒化物と樹脂を含有する黒色被膜組成物であって、該チタン酸窒化物のハンターの色差式における明度指数L値が12.0以下である黒色被膜組成物。

【請求項2】チタン酸窒化物と樹脂の組成重量比が、チタン酸窒化物／樹脂＝90／10～40／60の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の黒色被膜組成物。

【請求項3】黒色被膜組成物の光学濃度（OD値）が、膜厚1μmあたり3.0以上でかつ体積抵抗率が 10^{10} Ω・cm以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の黒色被膜組成物。

【請求項4】樹脂がエポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルエポキシ樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の黒色被膜組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の黒色被膜組成物からなることを特徴とする樹脂ブラックマトリックス。

【請求項6】請求項5記載の樹脂ブラックマトリックスを使用してなることを特徴とする液晶表示用カラーフィルター。

【請求項7】請求項6記載のカラーフィルターを用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項8】インプレーンスイッチング方式であることを特徴とする請求項7記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高抵抗黒色被膜組成物、樹脂ブラックマトリックス液晶表示用カラーフィルターおよび液晶表示装置に関する。

【0002】液晶表示装置は、液晶の電気光学応答を用いることにより、画像や文字の表示や、情報処理などに用いられるものであり、具体的には、パソコン、ワードプロセッサ、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、ビデオなどの表示画面や、液晶プロジェクター、液晶空間変調素子などに用いられる。

【0003】

【従来の技術】液晶表示装置は基本的には2枚の基板間に液晶層が挟み込まれた構造を取っている。液晶表示装置内部の液晶層が外場印加に伴って示す電気光学応答を利用することにより明暗が表現できる。色選択性を有する画素から成るカラーフィルターなどを用いることにより明暗の表示も可能である。

【0004】液晶表示において、画素間、あるいは駆動回路部分など光の透過の防止が必要な部分には遮光膜としてブラックマトリックスが用いられる。遮光剤としては、クロム、ニッケル、アルミニウム等の消光係数の大きな素材が採用されている。これらの金属遮光剤を用い

た遮光膜の成膜方法としては、蒸着法、スパッタ法が一般的であり、該遮光膜のパターン化は、フォトリソグラフィによって行われる。典型例としては、上記方法で成膜された金属薄膜上にフォトレジストを塗布、乾燥した後、フォトマスクを介して紫外線を照射してレジストパターンを形成後、エッチング、レジスト剥離の工程を経て製造される。しかしながらこの方法では工程の煩雑さから製造コストが高くなり、従ってカラーフィルター自体のコストが高くなる。さらに、この金属薄膜により形成されたブラックマトリックスを有する液晶表示装置では、金属薄膜表面の反射率が高いため、強い外光に照射されると、反射光が強く表示品位が著しく低下するという問題が生じる。

【0005】一方、金属以外の遮光剤としてはカーボンブラックが利用されており、特開平9-15403号公報に示されるごとく、樹脂とカーボンブラックからなる組成物を適当な溶剤に分散してペーストを作成し、該ペーストを液晶基板に塗布しパターンニングすることによってブラックマトリックスが形成される。この場合においても遮光膜のパターン化は上述のフォトリソグラフィと同様の方法によって行われる。該ブラックマトリックスはペースト塗布法で成膜されること、反射率の低いカーボンブラックを遮光剤としていること、からプロセスの低コスト化が図れるとともに、金属遮光膜と比較して反射率を低減できること等の特長を有する。

【0006】液晶表示装置内の液晶構造としては、現在 Twisted Nematic (TN) 構造と呼ばれる液晶構造、すなわち厚み方向にわたってねじれた構造をとらせる方式が最も一般的である。しかし、TN方式による液晶表示では視野角が狭いという問題があり、視野角拡大フィルム等を用いて視野角を拡げているのが現状である。

【0007】一方、最近、広い視野角が得られる液晶表示方式として特開平7-159786号公報にあるようなインプレーンスイッチング (IPS) 方式と呼ばれる方式が注目されている。本方式では、液晶分子を電極基板に平行に配向させるとともに、一方の基板上にのみ楕円形状の電極を対向させて形成し、対向電極間、すなわち、液晶層面内方向に電界を加えて液晶を層面内で回転させることによって透過光量を調節する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記IPS方式では電界が液晶層面内方向にかかるため、対向基板のブラックマトリックスの電気抵抗が低いと電界が正常に印加されず、液晶配向に乱れが発生して表示ムラの原因となるという問題が生じる。したがって、IPS方式の液晶表示装置に用いるブラックマトリックスは高い遮光性を有するだけでなく高い抵抗値を示す必要がある。

【0009】従来からブラックマトリックス用遮光剤として知られているカーボンブラックは遮光性は高いものの、電気抵抗が低いため高抵抗化は難しい。カーボンブ

ラックの組成比率を減少させることによって高抵抗化を図ることは可能であるが、その際には高い遮光性を保てないという問題がある。一方、高い電気抵抗を有する遮光剤として酸化チタン (Ti_xO_y 、一般に x/y は $1/2$ より大) あるいはチタン酸窒化物 (TiN_xO_y 、一般に $0 \leq x < 1.25$ 、 $0.16 < y < 2.0$) を用いた遮光膜などが公知である(特開昭64-26820、特開平1-141963など)。一般的にチタン酸窒化物の方が酸化チタンよりも遮光性は優れているので、チタン酸窒化物はブラックマトリックス用遮光剤としてより適している。しかしながら、チタン酸窒化物の遮光性は酸素あるいは窒素成分の含有量によって変化する。したがって、遮光性の高いブラックマトリックスを得るためには、遮光剤であるチタン酸窒化物の遮光性を何らかの方法で評価する必要がある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明はチタン酸窒化物と樹脂を成分として含有する黒色被膜組成物であって、該チタン酸窒化物のハンターの色差式における明度指数 L 値が 12.0 以下である黒色被膜組成物、これらの黒色被膜組成物からなる樹脂ブラックマトリックス、これらの樹脂ブラックマトリックスを使用してなる液晶表示カラーフィルター並びにこれらのカラーフィルターを用いた液晶表示装置からなる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の黒色被膜組成物は遮光剤であるチタン酸窒化物を成分として含有する。本発明で遮光剤として使用されるチタン酸窒化物は一般に TiN_xO_y (ただし、 $0 < x < 2.0$ 、 $0.1 < y < 2.0$) の組成からなり、以下の方法で製造されるが、特にこれらに限定されるものではない。(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)。(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報)。発明者らはより遮光性の高いチタン酸窒化物を探索し鋭意検討した結果、 L 値が 12.0 以下、より好ましくは 11.0 以下のチタン酸窒化物が高い遮光性を持ち、該チタン酸窒化物を成分として含有する黒色被膜組成物が高い遮光性を示すことを見出した。ここで、 L 値は $JIS-Z8730$ に規定されるように、ハンターの色差式における明度指数を意味しており、 $JIS-Z8722$ に規定されているように、試料に白色光を照射した時の分光反射率を例えば顕微分光器(大塚電子製MCPD2000)を用いて Y 値を測定し、以下の式により算出される。 $Y=100$ の時、 $L=100$ である。

$$L \text{ 値} = 10 Y^{1/3}$$

一方、IPS液晶表示素子においてムラのない均一な表示を行うためには樹脂ブラックマトリックスの体積抵抗

率が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが必要である。ここで、黒色被膜組成物の体積電気抵抗率 (ρ) は、単位面積、単位長さあたりの抵抗値を示す。 ρ はガードリング付きの三端子法で黒色被膜組成物膜の上下に設けられた電極面に所定の電圧を印加し、その時の電流から求められる。または、基板状に形成された対向する電極を黒色被膜組成物で覆い、該対向電極に所定の電圧を印加して電流値および電極形状をもとに求めてもよい。

10 【0012】本発明の黒色被膜組成物の光学濃度 (optical density、OD値) は波長 $430 \sim 640 \text{ nm}$ の可視光域において膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたり 3.0 以上、より好ましくは 3.5 以上である。ここでOD値は例えば顕微分光器(大塚電子製MCPD2000)を用いて下記の関係式より求めたものである。

$$\text{OD値} = \log_{10} (I_0/I)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。なお、OD値は膜厚に比例するので、遮光性の大きさを本発明では $1 \mu\text{m}$ あたりのOD値として示している。

20 【0013】本発明に使用されるチタン酸窒化物の一次粒子径は 100 nm 以下、より好ましくは 60 nm 以下である。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。

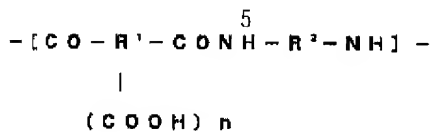
【0014】本発明に用いられる樹脂としては、感光性、非感光性のいずれも使用され、具体的にはエポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素酸含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリマレイミド樹脂等のポリイミド系樹脂が好ましく用いられる。チタン酸窒化物/樹脂の重量組成比は、 $90/10 \sim 40/60$ の範囲が高抵抗かつ高いOD値を有する上で好ましい。重量比率が $90/10$ を越えると、チタン酸窒化物が多すぎるため黒色被膜組成物膜の体積抵抗率が低下傾向となる。また、 $40/60$ 未満となるとOD値が急激に低下する傾向となる。ただし、黒色被膜組成物膜の色度調整のために、体積抵抗率やOD値が低下しない範囲でチタン酸窒化物の一部を他の顔料に変えることも可能である。

【0015】樹脂のうちポリイミド樹脂は、樹脂の前駆体樹脂とチタン酸窒化物から製造される塗液が保存安定性に優れること、得られたブラックマトリックスが平坦性、塗布性、耐熱性の点ですぐれていること、などの特徴を有するので好ましく用いられる。以下、ポリイミド樹脂を使用した場合について具体的に述べる。

【0016】本発明で使用されるポリイミド樹脂は例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱開環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常次の一般式(1)で表される構造単位を主成分とする。

【0017】

【化1】



【0018】ここで上記式(1)中の n は1~4の数である。 R^1 は酸成分残基であり、 R^1 は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基を示す。耐熱性の面から、 R^1 は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環含有し、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。 R^1 の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などから誘導された基が挙げられるがこれに限定されるものではない。 R^2 は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基を示す。耐熱性の面から、 R^2 は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の2価の基が好ましい。 R^2 の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基が挙げられるがこれに限定されるものではない。上記式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは R^1 、 R^2 がこれらの内各々1個から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であっても良い。

【0019】本発明においては、この黒色被覆組成物を樹脂ブラックマトリックスとして使用する。一般に樹脂ブラックマトリックスの塗液を基板上に、ディップ法、ロールコート法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などによって塗布し、その後、オープンやホットプレートを用いて加熱乾燥および硬化を行う。加熱条件は、使用する樹脂、溶媒、塗布量により異なるが、通常50~400℃で、1~300分加熱することが好ましい。

【0020】こうして得られた塗布膜は、通常、フォトリソグラフィなどの方法を用いてパターン加工される。すなわち、樹脂が非感光性の樹脂である場合には、その上にフォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままあるいは酸素遮断膜を形成した後に露光現像を行い所望のパターンにする。その後、必要に応じて、フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去した後、加熱し硬化させる。熱硬化条件は、樹脂により異なるが、前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、通常、200~350℃で1~60分加熱するのが一般的である。

【0021】こうして得られる樹脂ブラックマトリク

スは、波長430~640nmの可視光域における光学濃度(OD値)が3.0以上である。さらに、遮光剤の選択、あるいは膜厚の増大によりOD値を3.5以上にすることも可能である。OD値が2.5以下である場合、液晶駆動時の表示のコントラストが低下し、表示品位が著しく低下する傾向となる。すなわちブラックマトリックスにより十分に遮光されず、液晶表示装置内に形成された薄膜トランジスタ等に光が入射した場合、薄膜トランジスタの誤作動を生じる場合がある。

【0022】樹脂ブラックマトリックスの膜厚としては、ブラックマトリックスとして使用可能な範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、0.5~2.0μm、より好ましくは0.7~1.5μmである。

【0023】本発明においては、この樹脂ブラックマトリックスを使用して液晶表示用カラーフィルターを製造することができる。本発明の樹脂ブラックマトリックスを液晶表示用カラーフィルターに用いる場合、通常の製造工程としては、例えば特公平2-1311号公報に示されているように、まず透明基板上にブラックマトリックス、次いで赤(R)、緑(G)、青(B)の色選択性を有する画素を形成せしめ、この上に必要に応じてオーバーコート膜を形成させるものである。なお、画素の具体的な材質としては、任意の光のみを透過するように膜厚制御された無機膜や、染色、染料分散あるいは顔料分散された着色樹脂膜などがある。また、画素の形成順は必要に応じて任意に変更可能である。

【0024】本発明のカラーフィルターの画素に用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れた物が望ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。黄色顔料の例としてはピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173などが挙げられる。橙色顔料の例としてはピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65などが挙げられる。赤色顔料の例としてはピグメントレッド9、97、122、123、144、149、166、168、177、190、192、215、216、224などが挙げられる。紫色顔料の例としてはピグメントバイオレット19、23、29、32、33、36、37、38などが挙げられる。青色顔料の例としてはピグメントブルー15(15:3、15:4、15:6など)、21、22、60、64などが挙げられる。緑色顔料の例としてはピグメントグリーン7、10、36、47などが挙げられる。なお、顔料は必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性基処理などの表面処理が施されている物を使用してもよい。また、樹脂ブラックマトリックスの密着力を向上させるために、必要に応じて顔料

表面を樹脂で被覆したものをを用いてもよい。

【0025】着色樹脂膜として用いられる樹脂に特に制限は無く、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミドなどを使用することができる。製造プロセスの簡便さや、耐熱性、耐光性などの面から画素としては顔料分散された樹脂膜を用いることが好ましい。パターン形成の容易さの点からは顔料分散された感光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。しかし、耐熱性、耐薬品性の面からは、顔料分散されたポリイミド膜を用いることが好ましい。

【0026】液晶表示装置用基板カラーフィルターでは、画素間に該遮光膜からなるブラックマトリックスが配置される。ブラックマトリックスの配置により、液晶表示装置のコントラストを向上させることができることに加え、光による液晶表示装置の駆動素子の誤作動を防止することができる。

【0027】本発明の液晶表示装置用基板上に固定されたスペーサーを形成してもよい。固定されたスペーサーとは、特開平4-318816号公報に示されるように液晶表示装置用基板の特定の場所に固定され、液晶表示装置を作製した際に対向基板と接するものである。これにより対向基板との間に、一定のギャップが保持され、このギャップ間に液晶が注入される。固定されたスペーサーを配することにより、液晶表示装置の製造工程において球状スペーサーを散布する行程や、シール剤内にロッド状のスペーサーを混練りする行程を省略することができる。

【0028】固定されたスペーサーの形成は、フォトリソグラフィや印刷、電着などの方法によって行われる。スペーサーを容易に設計通りの位置に形成できるので、フォトリソグラフィによって形成することが好ましい。また、該スペーサーはR、G、B画素の作製時に積層構造で形成してもR、G、B画素作製後に形成しても良い。

【0029】本発明においては、オーバーコート膜を形成してなるカラーフィルターであることがより好ましい。オーバーコート膜の形成は樹脂ブラックマトリックス形成後、あるいは画素形成後、あるいは固定されたスペーサー配置後のいずれであっても良い。

【0030】加熱硬化後の該オーバーコート膜の厚みは、凹凸のある基板上に塗布された場合、オーバーコート剤のレベリング性により、凹部（周囲より低い部分）では厚く、凸部（周囲より高い部分）では薄くなる傾向がある。本発明においてのオーバーコート膜の厚みには、特に制限がないが、0.01~5 μ m、好ましくは0.03~4 μ m、さらに好ましくは0.04~3 μ mである。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

γ -ブチロラクトン（3825g）溶媒中で、ピロメリット酸二無水物（149.6g）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（225.5g）、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン（69.5g）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（210.2g）、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン（17.4g）を60℃、3時間反応させた後、無水マレイン酸（2.25g）を添加し、更に60℃、1時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液（ポリマー濃度15重量%）を得た。

【0033】上述したような二酸化チタンまたは水酸化チタンを高温還元する方法により、チタン酸窒化物粉末を得た。作製条件により還元を十分行わせた。あるチタン酸窒化物Aの粉末のL値を大塚電子製顕微分光器を用いて測定したところ11.8であった。このチタン酸窒化物を11.2g、前記のポリマー濃度15重量%のポリアミック酸溶液18.7g、N-メチル-2ピロリドン57.2g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート12.9gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、チタン酸窒化物濃度14重量%の分散液を得た。

【0034】この分散液27.5gに、前記のポリマー濃度15重量%ポリアミック酸溶液3.7g、 γ -ブチロラクトン1.0g、N-メチル-2-ピロリドン6.0g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート1.8gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。このペーストを無アルカリガラス基板上に塗布後、145℃でプリベークを行い、ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成した。次に該ポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μ mであり、OD値は3.6と高く、体積抵抗率は $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0035】実施例2

遮光剤として、実施例1における粉末Aと異なる条件でチタン酸窒化物Bを調整した。B粉末のL値を大塚電子製顕微分光器を用いて測定したところ11.0であった。遮光剤をBとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μ mであり、OD値は3.4であり、体積抵抗率は $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0036】実施例3

遮光剤として、実施例1および2における粉末AおよびBと異なる条件でチタン酸窒化物Cを調整した。C粉末のL値を大塚電子製顕微分光器を用いて測定したところ

10.5であった。遮光剤をCとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは $1\mu\text{m}$ であり、OD値は4.0であり、体積抵抗率は $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0037】実施例4

実施例1で調整した分散液20.6gに、同じく実施例1で調整したポリマー濃度15重量%ポリアミック酸溶液6.4g、 γ -ブチロラクトン0.4g、N-メチル-2-ピロリドン9.7g、ソルフィットアセテート2.8gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。本ペーストを実施例1と同様に無アルカリガラス基板上に塗布後、 145°C でプリベークを行い、ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成した。次に該ポリイミド前駆体黒色着色膜を 290°C に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は60/40であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは $1\mu\text{m}$ であり、OD値は3.1、体積抵抗率は $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0038】比較例1

実施例1～4における粉末A～Cと異なる条件でチタン酸窒化物Dを調整した。得られた粉末の還元は十分に進行していなかった。D粉末のL値を大塚電子製顕微分光器を用いて測定したところ12.2であった。このチタン酸窒化物Dを3.2g、アクリル共重合樹脂2.2g、エチレングリコールモノエチルエーテル2.3g、キシレン2.3gをコボールミルで15分間分散してペーストを作製した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は60/40であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは $1.2\mu\text{m}$ であり、OD値は2.4、体積抵抗率は $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0039】実施例5

(カラーフィルターの作製) 実施例1と同様の方法でポリイミド前駆体黒色着色膜を形成後、冷却し、ポジ型フォトレジストを塗布して、 90°C で加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像、ポリイミド前駆体黒色着色膜のエッチングを同時に行い、開口部を形成した。エッチング後、不要となったフォトリソグラフィレジスト層をメチルセルソルブアセテートにて剥離した。エッチングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を 290°C に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。

【0040】(画素の作製) γ -ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒中で、ピロメリット酸二無水物(0.5モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-

ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20重量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それに γ -ブチロラクトン186g、ブチルセロソルブ64gを添加して、ポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を得た。ピグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、 γ -ブチロラクトン40g、ブチルセロソルブ6gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度8重量%の分散液を得た。顔料分散液30gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

【0041】樹脂ブラックマトリックス上に赤色ペーストを塗布し、プリベークを行い、ポリイミド前駆体赤色着色膜を形成した。フォトリソグラフィレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素を形成し、 290°C に加熱して熱硬化を行った。ピグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)3.6g、ピグメントイエロー83(ベンジンイエロー)0.4g、 γ -ブチロラクトン32g、ブチルセロソルブ4gをガラスビーズ120gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度10重量%の分散液を得た。顔料分散液32gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、緑色カラーペーストを得た。

【0042】赤色ペーストを用いた時と同様にして、緑色画素を形成し、 290°C に加熱して熱硬化を行った。

【0043】前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液60gと、ピグメントブルー15(フタロシアニンブルー)2.8g、N-メチル-2-ピロリドン30g、ブチルセロソルブ10gをガラスビーズ150gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、青色カラーペーストを得た。

【0044】前記と同様の手順により、青色画素を形成し、 290°C に加熱して熱硬化を行った。このようにしてカラーフィルターを作製した。

【0045】樹脂ブラックマトリックスのOD値は3.6であった。樹脂ブラックマトリックスの厚みは $1\mu\text{m}$ であった。

【0046】(カラー液晶表示素子の作製と評価) このカラーフィルター上にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、同様に、TFT素子および対向する櫛形電極群からなる液晶表示素子用基板についても、ポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。この2枚の基板を樹脂ブラックマトリックスにか

かるようにシール剤を塗布し貼り合わせた。次にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶を注入後、注入口を封止し、さらに偏光板を基板の外側に貼り合わせることによってIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、特に遮光性に優れた液晶表示装置を得ることができた。

【0047】比較例2

比較例1で調整したブラックマトリックスを用いて実施例5と同様の方法でIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、遮光性が不十分なため良好な表示特性は得ら

*れなかった。

【0048】

【発明の効果】本構成によれば、高遮光性、高体積抵抗共に優れた黒色被膜組成物を得ることができ、高遮光性、高体積抵抗共に優れた樹脂ブラックマトリックスが製造可能となり、さらに表示の優れたカラーフィルターを得ることができ、特にIPS方式による液晶表示装置において遮光性の優れた良好な表示を得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H048 BA45 BB02 BB14 BB42
4J038 CG141 DB001 DJ021 DL001
EA011 HA316 PB08